(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

₀ DE 3529294 A1



DEUTSCHES PATENTAMT

P 35 29 294.6 (21) Aktenzeichen: ② Anmeldetag: 16. 8.85

43 Offenlegungstag: 27. 2.86

Behördeneigentum

30 Unionspriorität: 32 33 31 20.08.84 JP 171521/84

Hamburg

(7) Anmelder: Nippon Kayaku K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter: Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000

② Erfinder:

Ajioka, Syohei, Ibaraki, JP; Tanaka, Toshio, Higashiyamato, Tokio/Tokyo, JP

(54) Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern

Beschrieben wird ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern unter Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, ohne daß irgendein Säurebindemittel, irgendeine Säurebindemittel freisetzende Substanz oder irgendein anorganischer Elektrolyt verwendet werden. Es werden gefärbte natürliche Leder mit ausgezeichneter Lichtechtheit, alkalischer Schweiß- und Naßechtheit erhalten.

UEXKÜLL & STOLBERG

D-2000 HAMBURG 52

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

DR. J.-D. FRHR. VON UEXKÜLL
DR. ULRICH GRAF STOLBERG
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD VON KAMEKE

3529294

Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha 11-2 Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo,

Japan

Prio:20.Aug.1984 (JP 171521/84)

22136 ka/do

August 1985

Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern

Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Färben von natürlichem Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man das natürliche Leder nach einem Ausziehfärbeverfahren unter Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, färbt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivfarbstoff eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den durch die Formeln (III) bis (VI) wiedergegebenen Verbindungen ist:

(III),

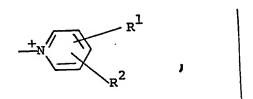
(IV),

(w) und

(VI)

gebunden ist, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₃-Alkylgruppe ist, A eine nichtsubstituierte oder substituierte Aminogruppe, eine C₁-C₄-Alk-oxygruppe oder eine Phenoxygruppe bedeutet, die nicht mit dem Chromophor reagiert, und X eine Diaminorestgruppe bedeutet, die an die Triazinylgruppe über zwei Aminogruppen gebunden ist.

Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y und mindestens eines von Y¹ und Y² eine quaternäre Pyridiniumgruppe gemäß der Formel



wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, ein Bromatom, eine Methylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbonylgruppe, eine niedere C_1 - C_4 -Alkoxycarbonylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten,

oder eine quaternäre Ammoniumgruppe gemäß der Formel



bedeuten, wobei R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine C_1-C_4 -Alkylgruppe, eine C_1-C_4 -Hydroxyalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine C₁-C₄ Sulfoalkylgruppe, eine Carboxyalkyl-C₁-C₄-Gruppe oder eine Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-Gruppe bedeuten, D ein Chromophor von nichtmetallhaltigen Azofarbstoffen, metallhaltigen Azofarbstoffen, Formazanfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen oder Anthrachinonfarbstoffen bedeutet, A eine Aminogruppe, eine C_1-C_4 -Alkylaminogruppe, eine C_1-C_4 -Hydroxyalkylaminogruppe, eine C₁-C₄-Cyanoalkylaminogruppe, eine \mathfrak{s} -Sulfoethylaminogruppe, -NHC $_2$ H $_4$ SO $_3$ H, -NHCH $_2$ COOH, eine Anilinogruppe, mit einem Chloratom, einer Sulfogruppe, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe oder einer Carboxylgruppe substituierte Anilinogruppen, eine N-Methylanilinogruppe, eine N-Ethyl-4-chloranilinogruppe, C_1-C_4 -Alkoxygruppen, C_1-C_4 -Alkoxy-C₁-C₄-alkoxygruppen, eine Phenoxygruppe, mit einem Chloratom, einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Sulfogruppe oder einer Carboxylgruppe substituierte Phenoxygruppen, eine Morpholingruppe, eine Piperidingruppe oder eine Piperazinogruppe bedeutet und X eine Alkylendiaminogruppe oder eine Arylendiaminogruppe bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Y und eines von y^1 und y^2

OF CALL STATE OF COMMENTS

$$\frac{+_{N}(C_{2}^{H_{4}}OCH_{2})_{3}}{-_{CH_{2}}^{CH_{2}}CH_{2}}$$
, $\frac{+_{N}(C_{2}^{H_{4}}OC_{2}^{H_{5}})_{3}}{-_{CH_{2}}^{CH_{2}}CH_{2}}$ oder $\frac{+_{N}-_{CH_{2}}CH_{2}}{-_{CH_{2}}CH_{2}}$

bedeuten, wobei A eine Aminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Ethylaminogruppe, eine Propylaminogruppe, eine Butylaminogruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Diethylaminogruppe, eine N-Methyl-N-Ethylaminogruppe, eine Octylaminogruppe, eine Cyclohexylaminogruppe, eine Monoethanolaminogruppe, eine Diethanolaminogruppe, eine &-Cyanoethylaminogruppe, eine Di-&-cyanoethylaminogruppe, eine &-Sulfoethylaminogruppe, -NHC2H4SO3H, -NHCH2COOH, eine Anilinogruppe, eine o-, m- oder p-Sulfoanilinogruppe, eine 2,5-Disulfoanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Toluidinogruppe, eine o-, m- oder p-Methoxyanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Chloranilinogruppe, eine 2-Methyl-4-sulfoanilinogruppe, eine 2-Methoxy-4-sulfoanilinogruppe, eine p-Nitroanilinogruppe, eine 2-Sulfo-4methylanilinogruppe, eine 4-Chlor-2-sulfoanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Carboxyanilinogruppe, eine 2-Carboxy-4-sulfoanilinogruppe, eine N-Methylanilinogruppe, eine N-Ethyl-4-chloranilinogruppe, eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine Propoxygruppe, eine Butoxygruppe, eine Methoxyethoxygruppe, eine Ethoxyethoxygruppe, eine Methoxypropoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine o-, moder p-Chlorphenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Nitrophenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Sulfophenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Carboxyphenoxygruppe, eine Morpholinogruppe, eine Piperidinogruppe oder eine Piperadinogruppe bedeutet, X eine Ethyldiaminogruppe, eine 1,3-Propylendiaminogruppe, eine 1,6-Hexylendiaminogruppe, eine 2-Hydroxy-1,3-propylendiaminogruppe,

-NHCH₂CH₂OCH₂CH₂NH-, eine 1,4-Phenylendiaminogruppe, eine 1-Methyl-2,6-phenylendiaminogruppe, eine 1,3-Phenylendiaminogruppe, eine 4-Sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4,6-Disulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2-Sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Disulfo-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 5-Carboxyl-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Dimethoxy-1,4-phenyldiaminogruppe, eine 1-N-Methylaminoanilinogruppe, eine 1,2-Phenylendiaminogruppe, eine 2,4,6-Trimethyl-5-sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe,

eine 2-Methyl-5-sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4-Methyl-1,2-phenylendiaminogruppe,

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen der in den Beispielen 1 bis 136 beschriebenen Farbstoffe verwendet.

Æ

Ž.,

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von natür-1 lichen Ledern (Naturleder).

Zur Zeit werden natürliche Ledermaterialien hauptsächlich mit sauren Farbstoffen, Direktfarbstoffen, basischen Farbstoffen usw. gefärbt. Die so gefärbten Leder besitzen jedoch keine ausreichende alkalische Echtheit, Naßechtheit usw. Es ist auch schon ein Färbeverfahren unter Verwendung von Reaktivfarbstoffen versucht worden.

Beim Färben von natürlichen Ledermaterialien mit gewöhnlichen Reaktivfarbstoffen mit einer reaktiven Gruppe oder Gruppen wie 15 einer Monochlortriazinylgruppe, einer Dichlortriazinylgruppe, einer Monofluortriazinylgruppe, einer Vinylsulfonylgruppe und ähnlichen verdirbt das Säurebindemittel, das notwendig ist, um den Reaktivfarbstoff zum Färben des Ledermaterials zu bringen, oder die Substanz, die das Säurebindemittel durch Erwärmen 20 usw. freisetzt, wie z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummetasilikat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Kaliumpyrophosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumtrichloracetat und ähnliche, die physikalischen Eigenschaften 25 (Festigkeit, Griff usw.) des natürlichen Ledermaterials. Deshalb sind Verfahren zum Färben von natürlichen Ledermaterialien mit gewöhnlichen Reaktivfarbstoffen, kommerziell nicht angewendet worden. Darüber hinaus ist beim Färben von natürlichen Ledern mit sauren Farbstoffen, Direktfarbstoffen 30 oder basischen Farbstoffen die Verwendung einer großen Menge von anorganischen Elektrolyten wie Natriumchlorid, Natriumsulfat und ähnlichen erforderlich. Derartige anorganische Elektrolyte haben nicht nur nachteilige Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Leders, sondern deren Verwendung ist auch unökonomisch.

Ŵ.,

Dementspechend besteht ein großer Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von gefärbtem natürlichem Leder mit ausgezeichneter Echtheit, insbesondere Lichtechtheit, alkalischer Schweißechtheit und Naßechtheit, bei dem ein Farbstoff verwendet wird, der weder die Verwendung eines Säurebindemittels, das die physikalischen Eigenschaften des natürlichen Leders verdirbt, irgendeiner Substanz, die ein Säurebindemittel durch Erhitzen usw. freisetzt, noch eines unwirtschaftlichen anorganischen Elektrolyten erfordert.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Färbeverfahren vorzuschlagen, das ausgezeichnetes gefärbtes natürliches Leder ergibt, ohne daß Säurebindemittel oder irgendwelche Substanzen, die Säurebindemittel freisetzen, noch irgendein anorganischer Elektrolyt verwendet werden müssen.

10

15

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern vorgeschlagen, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man das natürliche Leder nach einem Ausziehfärbeverfahren unter Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, färbt.

Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledermaterialien nach einem Ausziehfärbeverfahren, bei dem ein Reaktivfarbstoff mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das Stickstoffatom gebunden ist, in einem wässrigen Färbebad verwendet wird.

Als Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom $(-\dot{N} \leftarrow)$ gemäß Erfindung sei auf die folgenden Gruppen hingewiesen:

(1) Eine quaternäre Pyridiniumgruppe gemäß der Formel (I):

$$-\frac{1}{2}N \left(\frac{1}{2}\right)^{R^{1}}$$

wobei R¹ und R² unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, 15 ein Bromatom, eine Methylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxy-C₁-C₄-Carbonylgruppe und eine Cyanogruppe bedeuten, wobei folgende Gruppen gemäß Formel (I) erwähnt seien:

5

(2) Eine quaternäre Ammoniumgruppe gemäß der Formel (II):

wobei R³, R⁴ und R⁵ unabhängig eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine

C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine SulfoalkylC₁-C₄-Gruppe, eine Carboxyalkyl-C₁-C₄-Gruppe und eine
Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Gruppe bedeuten und als konkrete
Beispiele für die Formel (II) folgende erwähnt seien:

35

Î

Die erfindungsgemäß verwendeten Reaktivfarbstoffe mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das Stickstoffatom (die Stickstoffatome) gebunden ist, werden durch die folgenden Formeln wiedergegeben.

(1) Die Farbstoffe gemäß der Formel (III):

D-C C-A (III)

wobei Y eine Gruppe -N ← bedeutet, D ein Chromophor mit mindestens einer wasserlöslichen Gruppe bedeutet und an die Triazinylgruppe über eine Gruppe -N- gebunden ist, wobei R

ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_3 -Alkylgruppe ist, und A eine nicht substituierte oder substituierte Aminogruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Phenoxygruppe bedeutet, die nicht mit dem Chomophor reagiert.

(2)Die Farbstoffe gemäß Formel (IV):

35

15

20

25

wobei sowohl y¹ als auch y² die Gruppe — N sind oder eines von y¹ und y² die Gruppe — N ist und das andere von y¹ und y² ein Chloratom, ein Fluoratom oder ein Chromatom bedeutet, X eine Diaminorestgruppe gebunden an die Triazinylgruppe über zwei Aminogruppen (-NH-) bedeutet und D und A die oben angegebene Bedeutung haben.

10 (3) Die Farbstoffe gemäß der Formel (V):

wobei D, x, y^1 und y^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

(4) Die Farbstoffe gemäß der Formel (VI):

30

20

wobei D. A. Y¹ und Y² die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Als Chromophore gemäß D in den Formeln (III) bis (VI) seien z.B. solche Chromophoren wie Azofarbstoffe, metallhaltige Azofarbstoffe, Formazanfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe usw. genannt, die mindestens eine wasserlösliche Gruppe wie eine Sulfogruppe oder eine Carboxylgruppe besitzen.

10

Als nicht substituierte oder substituierte Aminogruppe, C_1-C_4 -Alkoxygruppe oder Phenoxygruppe, die nicht mit dem Farbstoff reagiert und wiedergegeben ist durch A, seien z.B. folgende Gruppen erwähnt:

15

Eine Aminogruppe, Alkylaminogruppen wie eine Methylaminogruppe, eine Ethylaminogruppe, eine Propylaminogruppe, eine Butylaminogruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Diethylaminogruppe, eine N-Methyl-N-Ethylaminogruppe,

eine Octylaminogruppe und Cyclohexylaminogruppe, Hydroxyalkylaminogruppen wie eine Monoethanolaminogruppe und eine
Diethanolaminogruppe, Cyanalkylaminogruppen wie eine
ß-Cyanoethylaminogruppe und eine Di-ß-cyanoethylaminogruppe,
eine ß-Sulfoethylaminogruppe, -NHC2H4SO3H, -NHCH2COOH, eine
Anilinogruppe, Anilinogruppen, die mit einem Chloratom, einer
Sulfogruppe, einer niederen Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe
oder einer Carboxylgruppe sustituiert sind, wie eine o-, moder p-Sulfoanilinogruppe, eine 2,5-Disulfoanilinogruppe, eine
o-, m- oder p-Toluidinogruppe, eine o-, m- oder p-Methoxy-

o-, m- oder p-Toluidinogruppe, eine o-, m- oder p-Methoxyanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Chloranilinogruppe, eine
2-Methyl-4-sulfoanilinogruppe, eine 2-Methoxy-4-sulfoanilinogruppe, eine p-Nitroanilinogruppe, eine 2-Sulfo-4-methylanilinogruppe, eine 4-Chloro-2-sulfoanilinogruppe, eine o-, moder p-Carboxyanilinogruppe und eine 2-Carboxy-4-sulfo35

anilinogruppe, eine N-Methylanilinogruppe, eine N-Ethyl-4chloranilinogruppe, Alkoxygruppen wie eine Methoxygruppe, eine

ORIGINAL INCALCTED

Ethoxygruppe, eine Propoxygruppe und eine Butoxygruppe,
Alkoxyalkoxygruppen wie eine Methoxyethoxygruppe, eine
Ethoxyethoxygruppe und eine Methoxypropoxygruppe, eine
Phenoxygruppe, Phenoxygruppen, die mit einem Chloratom, einer
Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Sulfogruppe, einer
Carboxylgruppe und ähnlichen substituiert sind, wie eine o-,
m- oder p-Chlorphenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Nitrophenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Sulfophenoxygruppe und eine o-, moder p-Carboxyphenoxygruppe, eine Morpholingruppe, eine
Piperidingruppe und eine Piperazinogruppe.

Als Diaminorestgruppe für X seien z.B. die folgenden Gruppen genannt:

15 Alkylendiaminogruppen wie eine Ethylendiaminogruppe, eine
1,3-Propylendiaminogruppe, einer 1,6-Hexylendiamino-gruppe,
eine 2-Hydroxy-1,3-propylendiaminogruppe und
-NHCH2CH2OCH2CH2NH-, Arylendiaminogruppen wie eine 1,4Phenylendiaminogruppe, eine 1-Methyl-2,6-phenylendiaminogrup20 pe, eine 1,3-Phenylendiaminogruppe, eine 4-Sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4,6-Disulfo-1,3-phenylendiaminogruppe,
eine 2-Sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Disulfo-1,4phenylendiaminogruppe, eine 5-Carboxy-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylendiaminogruppe, eine
25 1-N-Methylaminoanilinogruppe, eine 1,2-Phenylendiaminogruppe,
eine 2,4,6-Trimethyl-5-sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe,

$$-NH \longrightarrow CH = CH \longrightarrow NH-,$$

$$SO_3H$$

$$-NH \longrightarrow NH \longrightarrow NH-,$$

$$SO_3H$$

eine 2-Methyl-5-sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4-Methyl-1,2-phenylendiaminogruppe,

10

25

30

35

Der Reaktivfarbstoff gemäß den Formeln (III) bis (VI) kann hergestellt werden durch Umsetzen eines Vorläufers gemäß den Formeln (III) bis (VI), in denen Y, Y¹ und Y² Chloratome, Bromatome bzw. Fluoratome sind, mit einem tertiären Amin oder einem Alkalimetallsalz davon, vorzugsweise in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 5 bis 9 bei einer Temperatur von 45 bis 110°C.

Die natürlichen Leder, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind Tierleder, die für Schmuck- und Bekleidungszwecke leicht zugänglich sind. Als konkrete Beispiele seien Schweinehäute, Kalbshäute, Rind- und Ochsenhäute, Pferdehäute, Schafhäute, Reptilienhäute und ähnliche erwähnt.

Wenngleich es bevorzugt ist, mit Chromsalzen gegerbte Leder (Chromgerbung) zu verwenden, ist es auch möglich, Rohhäute vor der Chromgerbung oder mit Tannin gegerbte Leder zu verwenden.

Es können die verschiedensten Verfahrensweisen für die Durchführung der Färbung des natürlichen Leders gemäß der vorliegenden Erfindung gewählt werden. Bevorzugt ist jedoch ein Ausziehfärbeverfahren.

Bei Verwendung des Ausziehfärbeverfahrens wird ein chromgegerbtes Leder wie folgt gefärbt.

Ein Leder, das der Gerbung unter Verwendung von Natriumbichromat usw. unterworfen worden ist, wird mit warmem Wasser
behandelt und, wenn Chromsalze in dem chromgegerbten Leder
verbleiben, mit warmem Wasser behandelt, das Natriumbicarbonat, Natriumformat, Ammoniak usw. enthält, so daß das
gegerbte Leder einer Neutralisation unterworfen wird. Dann
wird das so behandelte Leder in dem Bad, in dem die Neutralisation durchgeführt wurde, oder in einem anderen Bad gefärbt.

Das Leder wird am Anfang in einem wässrigen Färbebad, das den Reaktivfarbstoff mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, enthält, über einen Zeitraum von 20 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 40°C behandelt, so daß der Farbstoff in das Innere des Leders eindringt. Diese Stufe ist die sogenannte

Dann wird das so behandelte Leder 20 bis 60 Minuten bei etwas höheren Temperaturen als der Durchfärbungsstufe, d.h. bei 40 bis 60°C gefärbt. Nachdem das so gefärbte Leder, falls erforderlich, einer Neutralisationsbehandlung und einer Fettungsbehandlung nach herkömmlichen Verfahren unterworfen worden ist, wird das gefettete Leder mit Wasser gewaschen und getrocknet.

25

Wenn andererseits das Schnellfärbeverfahren angewendet wird, wird das chromgegerbte Leder, nachdem es mit Natriumbicarbonat, Natriumformiat usw. als Neutralisationsstufe je nach Erfordernis behandelt worden ist, in einem wässrigen Färbebad gefärbt, das den Farbstoff mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden

ist, über einen Zeitraum von 15 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 40 bis 60°C behandelt. Dann wird das gefärbte Leder einer Fettungsbehandlung nach herkömmlichen Verfahren unterworfen, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

5

10

15

Bei Durchführung des Färbens des natürlichen Leders gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der oben beschriebene Farbstoff in einer Menge von bis zu 10 Gew.% des natürlichen Leders verwendet.

Auch bei Leder, das noch nicht der Gerbung mit Chromsalzen unterworfen worden ist, oder bei Leder, das mit Tannin gegerbt worden ist, kann das Färben nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Darüber hinaus ist es vorteilhaft, nach dem Färben eine Neutralisierung des Färbebades durchzuführen und dann durch Zugabe eines Fettungsmittels zum Färbebad zu fetten.

Um eine bessere alkalische Schweißfestigkeit/Naßfestigkeit des gefärbten Ledermaterials zu erzielen, kann das gefärbte und gefettete Ledermaterial zusätzlich einer Nachbehandlung mit einem Mittel zur Verbesserung der Echtheit bzw. Festigkeit unterworfen werden. Als derartiges Mittel können diejenigen verwendet werden, die für Zellulosefasern eingesetzt werden. Als konkrete Beispiele seien Polymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid, Polyethylenpolyamin und ähnliche genannt. Von diesen sind Polymere von Salzen organischer oder anorganischer Säuren von Diallylamin bevorzugt. Die Behandlung des gefärbten Leders mit dem Echtheits- bzw. Festigungsmittel wird gewöhnlich wie folgt durchgeführt.

Das gefärbte Leder, das der Fettungsbehandlung unterworfen worden ist, wird in einer wässrigen Lösung, die 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 10 g/l eines Echtheits- bzw. Festigungsmittels enthält, 5 bis 20 Minuten bei einer

Temperatur von 40 bis 60° behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Färben von natürlichen
Ledern durch Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit
mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das
quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, werden gefärbte
natürliche Leder mit ausgezeichneter Echtheit, insbesondere
Lichtechtheit, alkalischer Schweißechtheit und Naßechtheit
erhalten. Da beim erfindungsgemäßen Verfahren keine Säurebindemittel, keine Substanzen, die Säurebindemittel freisetzen,
und keine anorganischen Elektrolyte verwendet werden, besitzen
die erhaltenen gefärbten natürlichen Leder ausgezeichnete
physikalische Eigenschaften wie Griff und Festigkeit.
Dementsprechend ist das erfindungsgemäße Verfahren von großem
wirtschaftlichen Wert.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

In den Beispielen werden die Carboxylgruppe und die Sulfogruppe in Form der freien Gruppen wiedergegeben.

Beispiel 1:

10 kg Schweinehaut, die mit Natriumbichromat gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden war, wurden in 20 Liter eines wässrigen Färbebades gegeben, das 300 g des Farbstoffes gemäß folgender Formel (VII) enthielt:

10

Die Temperatur des Färbebades wurde innerhalb von 30 Minuten 15 auf 45°C erhöht. Das Färben der Schweinehaut wurde dann 45 Minuten lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Der pH-Wert des Färbebades betrug 5,3 bei Beendigung des Färbens.

Nach Neutralisieren des Färbebades durch Zugabe von verdünntem wässrigen Ammoniak wurde 1 kg synthetisches Fettungsmittel (hergestellt von Hoechst Co. und enthaltend 30 Gewichtsteile DERMINOLLIQUOR EMB, 40 Gewichtsteilen DERMINOLLIQUOR MF und 40 Gewichtsteilen DERMINOLLIQUOR DF). Nach dem die gefärbte Schweinehaut der Fettungsbehandlung 1 Stunde bei 40°C unterworfen worden war, wurden 100 g Ameisensäure zugesetzt und die Schweinehaut 10 Minuten lang bei 25°C weiterbehandelt.

Die so behandelte Schweinehaut wurde in einem separaten Bad, das 100 g Ameisensäure enthielt, bei 25°C 10 Minuten lang 30 behandelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurde eine gelb gefärbte Schweinehaut erhalten.

Die so gefärbte Schweinehaut ergab die Beurteilung 7 beim Lichtechtheitstest gemäß Japanischen Industriestandards (JIS) 35 L0842. Bei Behandlung der so gefärbten Schweinehaut mit einer wässrigen 50%igen Lösung von Dimethylformamid über einen Zeitraum von 10 Minuten bei 95°C war der Abfall des Farbstoffes äußerst gering und die alkalische Schweißechtheit und Naßechtheit der gefärbten Schweinehaut waren extrem gut. Darüber hinaus war der Farbton der gefärbten Schweinehaut sehr klar.

Beispiel 2

10

10 kg Rindshaut, die mit Chromsalzen gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden waren, wurden in 20 Liter eines wässrigen Färbebades gegeben, daß 300 g des Farbstoffes gemäß folgendes Formel (VIII) enthielt:

15

25

30

Die Temperatur des Färbebades wurde im Laufe von 35 Minuten auf 50°C erhöht. Das Färben der chromgegerbten Haut wurde in diesem Färbebad 50 Minuten lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach Neutralisieren des Färbebads durch Zugabe von verdünntem wässrigen Ammoniak wurde die gleiche Neutralisationsbehandlung, Fettungsbehandlung und Säurebehandlung

wie in Beispiel 1 mit der Rindshaut durchgeführt. Die so behandelte Rindshaut wurde mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Es wurde eine rot gefärbte Rindshaut erhalten. Die so gefärbte Rindshaut ergab die Beurteilung 5 beim Lichtechtheitstest gemäß JIS L0842. Bei Behandlung der so gefärbten Haut mit einer 50%igen wässrigen Lösung von Dimethylformamid (DMF) war der Abfall des Farbstoffes extrem gering und die Naßechtheit der gefärbten Haut war extrem gut.

10 Der Farbstoff gemäß Formel (VIII), der in Beispiel 2 verwendet wurde, wurde wie folgt hergestellt.

22 kg des Farbstoffes gemäß folgender Formel (IX)

25

wurden in 300 kg Wasser gelöst. Zu der so hergestellten Lösung wurden 70 kg Wasser, die 2 kg Natriumhydroxid und 6 kg Nikotinsäure enthielten, gegeben. Die gesamte Mischung wurde auf 80°C erwärmt. Nach Rühren der Mischung über einen Zeitraum von 16 Stunden bei dieser Temperatur wurde die Mischung einer Aussalzungsbehandlung unterworfen, so daß der Farbstoff gemäß Formel (VIII) erhalten wurde.

Beispiel 3

10 kg Schafshaut, die mit Chromsalzen gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden waren, wurden in 25 Liter eines wässrigen Färbebades gegeben, das 400 g des Farbstoffes gemäß der Formel (X) enthielt:

20

Die Schafshaut wurde in diesem Bad 60 Minuten lang bei 40°C gefärbt. Nach dem die so gefärbte Schafshaut derselben Neutralisationsbehandlung, Fettungsbehandlung und Säurebehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen worden war, wurde sie mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurde eine blaue Schafshaut behalten. Die Lichtechtheit der so erhalten gefärbten Schafshaut war 4 gemäß JIS L 0842. Die Naßechtheit der gefärbten Schafshaut war extrem gut. Der Abfall des Farbstoffes von der gefärbten Schafshaut bei Behandlung mit einer 50%igen Lösung von DMF war extrem gering und der Farbton der gefärbten Schafshaut war sehr klar.

Beispiele 4 bis 136

Das Färben von Schweinehaut, die mit Chromsalzen gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden war, wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei jeweils einer der in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Farbstoffe verwendet wurde. Nachdem die so gefärbte Schweinehaut der Fettungs- und Säurebehandlung unterworfen worden waren, wurde die gefärbte Schweinehaut mit der in der folgenden Tabelle angegebenen Farbe erhalten. Jede der so erhaltenen gefärbten Schweinehäute besaß eine ausgezeichnete Lichtechtheit, alkalische Schweißechtheit und Naßechtheit in Verbindung mit einem sehr klaren Farbton.

gelb	rötlich gelb	gelb
SO ₃ H OOO_N=N-OO-NH-CONH ₂ N HO ₃ S SO ₃ H NHCONH ₂ N N N	80 ₃ H OCH ₃ N C-NH ₂ OO ₃ H NHCOCH ₃ N C NH ₂ So ₃ H NHCOCH ₃ N C NH ₂	SO ₃ H SO ₃ H
-	æ	6

10	$HO_3 BH_2 C - 1 - N = N - 0 - NH - C N C - NH - 0 O O O O O O O O O O O O O O O O O O$	1
	нооэ	
1.1	803H OH 803H CH3 N C NH CO O - CH3	orange
	h cooh	·
	HOOD-(O)-N-N-CON-CON-CON-CON-N-CON-CON-CON-CON-C	
12	SO ₃ H CH ₃ N ₂ C, N CH ₃ N ₂ C, N CH ₃ N C	orange

scharlach- rot	rot	rot
$H_{3}CO-CO$ OH OH OH OH OH OH OH O	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H ₃ COCNH OH H ₃ COCNH OH HO ₃ S SO ₃ H SO ₃ H HO ₃ S SO ₃ H HO ₃ S SO ₃ H HO ₃ S
1 3	4 4	

rot	rot	blau
COOH OH NH — C N C — NH— C O O O O O O O O O O O O O O O O O O	C1 O-Cu-O O-N=N-O O -NH-C C-O-O S03H S03H N C N 	O NH ₂ O NH ₂ O CH ₃ NH C C C C C C C C C C C C C C C C C C
# #	17	1 88

blau	blau	blau
O NH2 O NH2 O NH-C N'C-NH-C O NH-C N C-NH-C O NH-C N C-NH-C O NH-C N C-NH-C O NH-C N C-NH-C O NH2 O NH3 O NH3 O NH4 O NH	SO ₃ H H ₂ N OH SO ₃ H SO ₃ H	Co -NH-N N=N O NH-C NH-C NH-C O NH-C NH-C NH-C O NH-C NH-C O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
1 9	2 0	21

-		
	Pc=\\ SO2NH2\\X\\ SO2NHCH2CH2NH-C\\\X\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	
2 2	(wobei Pc Cu-phthalocyanin bedeutet, x, y und z 0, 1, 2, 3 bzw. 4 sind und x + y + z = 4)	grünlich blau
	Pc-(80 ₂ NH ₂) _x (80 ₂ NH ₂) _y (80 ₂ NH-C) -NH-C C-NH ₂) _z	
23 S	(wobe; Pc, x, y und z die oben angegebene Bedeutung)	grünlich blau
6	80 ₃ H 0 - Cu - O O - NH - C N - C - NH - O O - NH - C N - C - NH - O O - NH - C N - C - NH - O O O - NH - O O O - NH - O O O O O O O O O O O O O O O O O O	
† 9	HOOD-	blau

braun	schwarz	orange
$O C^{Cr-O} C=0$ $O A^{-NH-C} O O A^{-NH-C} A^{-N-C} C=0$ $O A^{-NH-C} O A^{-NH-C} A^{-NH-C} C=0$ $O A^{-NH-C} O A^{-NH-C} A^{-NH-C} C=0$ $O A^{-NH-C} O A^{-NH-C$	HO ₃ S-(0)-N=N-(0)0)-NH-C ^N -C-NH ₂ 80 ₃ H N-C ^N -C-NH ₂ NO ₂ 80 ₃ H	SO ₃ H OH CH ₃ N C-NH-O SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H CH ₃ N C NH ₂
2 8	26	2.7

blau	gelb	H gelb
O NH ₂ O NH ₂ O NH ₂ CH ₃ NH-C-NH-C-NH-O H ₃ C SO ₃ H H ₃ C SO ₃ H CONH ₂	SO ₃ H OOO N=N-OO C'NC-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H NHCONH ₂ NSO ₃ H	OH OH OH OH OH OH OH OH
2 8	2 9	3 0

gelb	rötlich gelb	rötlich gelb
HO ₃ 8-(0)-N-C ₂ C-N=N-O)-NH-C ₂ N/C-NH-(0)-80 ₃ H N=C ₂ COOH SO ₃ H N+ COOH COOH	SO ₃ H O O -N=N-O -NH-C NH ₂ O O -NH ₂ HO ₃ B SO ₃ H NHCONH ₂ N C N C N C N C N C N C N C N C N C N	SO ₃ H OCH ₃ N C-NH ₂ OO ₃ H NHCOCH ₃ N C-NH ₂ OO ₃ H (NHCOCH ₃ N C-NH ₃ CH ₃
31	8 82	က က

gelb	; - gelb	orange
OCH_3	CH_3 CH_3 O_3SH_2 O_4 O_7	803H OH 803H SO3H SO3H SO3H SO3H SO3H SO3H CH3 N°C NH-CO CH3 SO3H CH3 N°C NH-CO CH3 N°C NH SO3H CH3 N°C NH-CONCCH3
დ 4	ម ស	9 8

rot	rot	violett
H ₃ COCNI4 OH SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H COOH COOH	COOH OH NH—C N C—NH—O COOH OH NH—C N 803H P	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
4 0	41	24.

blau	blau .	marine- blau
O NH ₂ O CH ₃	O NH ₂ O NH ₂ O NH-C NH-C NH-C NH-C O -80 ₃ H So ₃ H N < N	80 ₃ H H ₂ N OH 80 ₃ H 80 ₃ H 80 ₃ H 80 ₃ H
£ 4.	4 4	4. D

4 6	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	blau
4.7	Pc-(80 ₂ NH ₂)y Pc-(80 ₂ NH ₂)y N-C-NH-O)z NSO ₃ H NSO ₃ H NSO ₃ H N+CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N+CH ₂ CH ₂ CH ₂ N+CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N+CH ₂ CH ₂	blau
8	Pc-(SO2NH2)y Pc-(SO2NH2)y SO3H-C-NH2)z SO3H C-NH2)z (wobei Pc, x, y und z die oben angegebene Bedeutung haben)	blau

blau	braun	schwarz
80 ₃ H O - Cu - O O - NH - C N - C - NH - O O - NH - C N - C - NH - O O O - NH - C NH	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$0-\frac{1}{2}C_0-0$ 10_38-0
4.9		to T

gelb	gelb	
-NH-C N C-NH-C NH-C N C-NH ₂	O -NH-C N -C-NH O -NH-C N -C-NH2 O 38 N -C NH O -NH O -NH O N -C NH2 N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	H -N=N-C NH-C N-C-NH-C -NH-C NH-C NH-C NH-C N
I Tolo	OH CC CH NH-C N C CH 3 HO38 N C N C	OH -C -C -N=N-O -N+-C N-C N+ N+
5 2 C2H5	HO ₃ S-O-N- 	HO ₃ 8-(O)-N-C N=C N=C

gelb	gelb	rötlich gelb
HO ₃ S O O N = N = (O) - N + - C N + O - N + - C N + O SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H NHCONH ₂ N SO ₃ H N S	HO ₃ S NHCOCH ₃ N C NH C NH C N C NHCH ₂ COOH SO ₃ H NHCOCH ₃ N C NH SO ₃ H N C N SO ₃ H SO ₃ H N C NHCOCH ₃ N C N C N C N C N C N C N C N C N C N	HO ₃ 8 OCH ₃ N C—NHC ₂ H ₄ NH—C NF C—NIF (O)—80 ₃ H NHCOCH ₃ N COH NHCOCH ₃ N COOH NHCOCH ₃ N COOH NHCOCH ₃ N COOH COOH
<u>က</u> က	න ශ	5 7

gelb	rot	rot
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	80 ₃ H HO NH — C N C NH C NH C NH C NH C NH C NH	SO ₃ H HO NH—C N C—NH—C NH—C N C ₂ H ₄ OH) ₂ SO ₃ H HO S SO ₃ H N C NH—C NH—C N C ₂ H ₄ OH) ₂ SO ₃ H HO ₃ S SO ₃ H N C NH—C NH—C N C ₂ H ₄ OH) ₂
1C)	ත ග	0 9

blau	grün ; blau	braun
HO ₃ S (O) -NH-N -C NH-C NH-C NH-C NH-C NH-C NH-C		(wherein Pc, x, y and z are checked) O_C _\frac{1}{2}Cr - 0 O_C _\frac{1}{2}
6 1	6 2	6 83

· braun	blau	rot
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	O - O - Cu - O - NH - C N - C - NH - C NH - C - NH - C NH - C - NH	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
6 4	8 10	99 .

rot	blau	blau
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0 NH ² SO ₃ H 0 OH ² SO ₃ H 0 O O CH ₃ 0 NH-C NH-C NH-C NH-C NH-C NH-C NH-C NH-C	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
29	88	6 9

blau	blau	gelb
Cu-O-C O O-C O O O O O O O O O O O O O O O	(80 ₂ NH ₂) _y Pc (80 ₂ NH ₂) _y (80 ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH — C	C1 H0 ₃ 8-(0)-N-C
7.0	7.1	7 2

ge1b	rötlich gelb	gelb
HO ₃ S-(O)-N-C N-C-NH-CN-C-NH-CN-C-NH-CN-C-NH-CN-C-NH-CN-C-NH-CN-N-C-NH-CN-N-C-NH-CN-N-C-NH-CN-N-C-NH-CN-N-C-NH-CN-N-C-NH-CN-C-NH-CN-N-N-C-NH-CN-	HO ₃ 8 \downarrow O O - NH-C N' C - NH-C N' C-NH-O SO ₃ H \downarrow O O O - NH-C N' C O - NH-C N' C - NH-C N' SO ₃ H \downarrow SO ₃ H NHCONH ₂ N \downarrow CH ₃ + \uparrow CH ₃ + \uparrow CH ₃ + \uparrow CH ₃ + \uparrow CC ₂ H ₄ OH) ₂	ιο
7 3	7.4	7

7 6	=N-(O)-NH-C=N+C=NHC2H4NH-C	
	1 1	rötlich gelb
77	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	gelb
	$^{+}$ $^{\text{h}}$ h $^{\text{h}}$ $^{\text{h}}$ $^{\text{h}}$ $^{\text{h}}$ $^{\text{h}}$ $^{\text{h}}$ $^{\text{h}}$	
	CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CM_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CM_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CM_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CM_3 CH_4 CM_3 CH_4 CH_3 CH_4 CM_3 CH_4 CM_4	
7 8	$O^{\sim N} \sim OH$ O^{\sim	gelb

blau	braun	braun
$Pc = \begin{pmatrix} 80_3H \end{pmatrix}_{x}$ $Pc = \begin{pmatrix} 80_2NH_2 \end{pmatrix}_{y}$ $Pc = \begin{pmatrix} $	0 - C - \frac{1}{2}Cr - 0 (0) - N = N - (0) - NH - C - NH - (H) - NH - C - NH - (0) - 80 ₃ H HO ₃ 8 N - C - NH - (H) - NH - C - NH - (0) - 80 ₃ H HO ₃ 8 N - C - NH - (H) - NH - C - NH - (0) - 80 ₃ H HO ₃ 8 N - C - NH - (H) - NH - C - NH - (0) - 80 ₃ H HO ₃ 8 N - C - NH - (H) - NH - C - NH - (0) - 80 ₃ H HO ₃ 8 N - C - NH - (H) - NH - C - NH - (0) - 80 ₃ H	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
7 9	. 80	8 1

...

-1

•

braun	schwarz	blau
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	O C O CU O O CU O O O O O O O O O O O O
8 3	ω	8

schwarz	rot	gelb
HO ₃ S-(O)-N=N-(O) O)-NH-(C'N'C-NH NIF-(C'N'C-NH-(O) NO ₂ SO ₃ H N'C'N O N'C'N O N'C'N NO ₂ SO ₃ H N'C'N O N'C'N O N'C'N N'C'N NO ₂ NO ₂ O N'C'N O N'C'N O N'C'N N'C'N N'C'N NO ₂ NO ₂ N'C'N O N'C'N N	$ \begin{bmatrix} 80_3H & OH & NH - C^{N} \\ O - N = N - OO \\ 80_3H & 80_3H \end{bmatrix}^2 $ $ -NH - O - NH - OO - $	$ \begin{pmatrix} cH_3 \\ H_2NOC - \\ O & N & OH \\ O & HO_3S & SO_3H & N \\ O & HO_3S & SO_3H & N \\ O & P & P \\ O $
8 2	89 80	8.7

'n

;*

:

7

$\begin{bmatrix} C & - \\ - NH (CH_2)_6 NH - \\ N \\ COOH \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -N - C^{-N} \\ CH_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -NH - O - O - O - NH - \\ -NH - O - O - NH - \end{bmatrix}$ scharlach- rot $\begin{bmatrix} -NH - O - O - O - NH - \\ -NH - O - O - NH - \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} C & - \\ - $
OH HOS OH HOS NC HO3S HO3S	S ₀ , H ₃ CO-(O)-N=N-(O)(O) H ₃ S	HO3S (O) O) -N=N-CO -NH-C N C C C C C C C C C C C C C C C C C C
∞	6. 8	0 6

gelb	gelb	rot	
HO ₃ S HO ₃ S SO ₃ H NHCONH ₂ N N N N N N N N N N N N N	$ \begin{pmatrix} HO_3S \\ O \bigcirc O - N = N - \bigcirc O - NH - C & C - N - C - N \\ O \bigcirc O - N = N - \bigcirc O - NH - C & C - N - C - N \\ O \bigcirc O - N = N - C & N - N - N - C - N - N - N - N - N - N -$	C1-O-N=N-OON-C1 SO3H HO3S SO3H	
9 1	9 2	60 60	

rot	gelb	orange
$ \begin{bmatrix} 0 & C^{u} & O & & & & & & & & & & & & & & & & & $	$ \begin{pmatrix} cH_{3} & cH_{3} & cH_{3} & cH_{3} & cH_{4} $	$ \begin{bmatrix} SO_3H & HO \\ O & -N = N \\ -N & O & O \\ -N & -N = N \end{bmatrix} $ $ \begin{bmatrix} A & A & A & A & A \\ A & A & A & A \\ -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & -N & -N & A \\ -N & -N & -N & -N & -N & -N & -N \\ -N & -N & -N & -N & -N & -N & -N \\ -N & -N \\ -N & -N & -N & -N & -N $
9 4	G G	9 6

-NH- scharlach-	cH-⟨o⟩-NH- SO ₃ H gelb	H gelb
$ \begin{array}{c c} -N & C & N \\ -N & C & C \\ CH_3 & N & C \\ & & N \\ & & & N \end{array} $	NH-C	CC-N=N-O-NH-C'N'C — -NHC2H4NH-C'COOH SO3H COOH COOH
H ₃ CO-(O)-N=N-(O)-O)-N- H ₃ CO-(O)-N-(H)	HO ₃ S-(O)-N-C _N C-N=N-(O) N=N CH ₃ HO ₃ S	HO ₃ S-(O)-N-C N=C-C-N=N-O N=C-COOH SO ₃
2.6	8 6	66

gelb	rötlich gelb	rötlich gelb
$ \left(\begin{array}{c} OIH \\ HO_3S - O - N - C < C - N = N - O - NH - C < N < C - NH - C < NH - $	$ \begin{pmatrix} HO_3S \\ OO -N=N-O-NH-C^{N}C \\ HO_3S SO_3H NHCOCH3 N-C NH2 $	$ \begin{bmatrix} HO_3S \\ OO O - N = N - O - NH - C - N - C - NH - C -$
100	101	102

= 58 :- ::

rötlich gelb	rot	rot
HO ₃ S HO ₃ S SO ₃ H NHCONH ₂ N _C C HO ₃ S SO ₃ H NHCONH ₂ N _C C HO ₃ S	$ \begin{bmatrix} cooh & HO & NH & -C^*N^*C & -NH^-COOH \\ co^-N=N^-COOH & N^*C^*N & COOH \\ HO_3S & SO_3H & N^+ \\ CONH_2 \end{bmatrix} $	$ \begin{bmatrix} cooh & Ho & NH & C^{N}C & -NH & NH & NH & NH & NH & NH & NH & N$
103	104	1000

- 59 -

		· .
violett	violett	scharlach- rot
$\begin{cases} 0 - C^{u} - 0 \\ 0 - N = N $	$\begin{bmatrix} c_1 - c_$	$ \begin{pmatrix} 0 \text{CH}_{3} & \text{HQ} \\ \langle 0 \rangle - \text{N} = \text{N} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \text{CH}_{2} - \langle 0 \rangle - \text{NH} - \langle 0 \rangle - \langle 0 \rangle$
106	107	108

112		rot
113	So3H HO ₃ S N C N 2	blau
114	$ \left(\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	rot

3323234			
blau	blau		
$ \left(\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	HO ₃ S O Cu Cu Cu Cu NH C N C NH O S O ₃ H HO ₃ S SO ₃ H	$ \begin{pmatrix} cH_3 \\ H_2NOC - 1 \\ O & 1$	
115	116	117	

*

í

:

,

S

	marine- blau	marine- blau		gelb	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	ноор Соон	C1-{O}-NH-C**N*C-NH-C**N+-C**N	CONH ₂ CONH ₂	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	CONH ₂
121	-	1 2 2		1 2	

rot	blau	marine- blau
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
124	125	126

H grün	I marine- blau)H marine- blau
-N=N-(0)-NII-C'N^C-NH-(0)-S03H S03H H038 N C N	WH-C'N'C-NH-O-SO ₃ H N'C'N CH ₃ +	NH-C"C-NH-(O)-COOH
$110_3 \text{s} - \text{O} - \text{IIN} - \text{C} \cdot \text{N}^{-1} \text{C} - \text{NH} - \text{O} - \text{N} = \text{N} = \text{N} = \text{N} - \text{N} = $	O(1) =	NH ₂ OH HOOC (O)—HN —C (C—NH—O)—N=N—(O) O—N=N—(O)—NH- N (C) O —N=N—(O)—N=N—(O)—NH- N (C) O—NH- SO ₃ H
127	128	1 2 9

-b

129	НООС-		1 2 8 HO ₃		127
CONH ₂	NH2 OH NNNNN NO.H SOLU SOLU SOLU SOLU	CONH ₂	$NH_{2} = 0$ $NH_{3} = 0$ $NH_{2} = 0$ $NH_{3} = 0$ $NH_$	SO ₃ H	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
CONH ₂	NH-CNH-(O)-COOH	CONH ₂	NH-CNC-NH-(O)-SO ₃ H	Nosh So ³ H	NII-C N C-NH-(O)-SO3H
marine- blau		marine- blau		grün	•.

gelb	braun	
$\begin{bmatrix} 0 = C & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & &$	$ \begin{bmatrix} 0 = C & O & \\ O & NH & C & NH & O \\ O & NH & C & NH & O \end{bmatrix} $ $ \begin{bmatrix} SO_3^H & NH & C & NH & O \\ N & NH & NH & NH \\ N & NH & NH & NH \\ N & NH & NH & NH & NH \\ N & NH & NH & NH & NH & NH & NH \\ N & NH & $	
133	134	

schwarz	schwarz
$ \begin{bmatrix} 0 & N & N & N & N & N & N & N & N & N & $	$ \begin{bmatrix} 0 & NH_2 \\ 0 & N=N & NH_2 \\ NO_2 & SO_3H & N+1 \\ NO_2 & SO_3H & N+1 \end{bmatrix} $ Co
135	136

T

)

. .

. -

· . •

Beispiel 137

15

Bei der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurde die Schweinehaut nach der Behandlung der gefärbten Schweinehaut mit Ameisensäure einer Nachbehandlung über einen Zeitraum von 10 Minuten bei 40°C in einem Bad unterworfen, das durch Auflösen von 100 g eines Polymeren vom Salzsäuresalz von Diallylamin (durchschnittliches Molekulargewicht etwa 3000) in 30 Litern warmem Wasser hergestellt worden war. Die so behandelte Schweinehaut wurde getrocknet und es wurde eine nachbehandelte gelbe Schweinehaut erhalten.

Die so erhaltene Schweinehaut ergab die Beurteilung 7 beim Lichtechtheitstest gemäß JIS L 0842. Beim alkalischen Schweißechtheitstest gemäß JIS L0848 wurde keine Farbveränderung der gefärbten Schweinehaut beobachtet und die gefärbte Schweinehaut ergab keine Flecken auf Baumwolle und Wolle.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.